

CURABLE EMULSION EXCELLENT IN STAINING RESISTANCE

Patent number: JP11217480
Publication date: 1999-08-10
Inventor: OMURA TAKUYA; INUKAI HIROSHI; TSUDA TAKASHI;
YAMAMURA TAKENAO
Applicant: TOAGOSEI CO LTD
Classification:
- International: C08F230/08; C08L33/14; C08L43/04; C09D133/14;
C09D143/04; C08F2/24; C08F4/04; C08F230/00;
C08L33/00; C08L43/00; C09D133/14; C09D143/00;
C08F2/12; C08F4/00; (IPC1-7): C08F2/24; C08F4/04;
C08L43/04; C08F230/08; C08L33/14; C09D133/14;
C09D143/04; C08L43/04; C08L53/00
- european:
Application number: JP19980189693 19980619
Priority number(s): JP19980189693 19980619; JP19970343687 19971128

Report a data error here

Abstract of JP11217480

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-based curable emulsion having excellent storage stability and giving a coating film excellent solvent resistance and water resistance, and further staining resistance and whitening resistance. **SOLUTION:** There is provided with a curable water-based emulsion comprising a copolymer comprising structural units derived from (a) an alkoxysilyl-containing radically polymerizable monomer, (b) a radically polymerizable monomer copolymerizable therewith, (c) a radically polymerizable surfactant [the formula: Z-(AO)_n-Y (wherein Z is an organic group having a radically polymerizable double bond; AO is an oxyalkylene; n is an integer of 2 or greater; and Y is an ionic dissociable group)], a block polymer obtained by polymerizing a polyoxyalkylene (meth)acrylate in the presence of a radical polymerization initiator having polydimethylsiloxane units and a plurality of azo groups in the main chain, and, optionally, dispersed colloidal silica.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 1 7 4 8 0

(43) 公開日 平成11年(1999)8月10日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 43/04

C 0 8 L 43/04

C 0 8 F 230/08

C 0 8 F 230/08

C 0 8 L 33/14

C 0 8 L 33/14

C 0 9 D 133/14

C 0 9 D 133/14

143/04

143/04

審査請求 未請求 請求項の数 4

F D

(全 1 2 頁)

最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-189693

(22) 出願日 平成10年(1998)6月19日

(31) 優先権主張番号 特願平9-343687

(32) 優先日 平9(1997)11月28日

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 大村 卓也

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 犬飼 宏

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 津田 隆

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐汚染性に優れる硬化性エマルジョン

(57) 【要約】

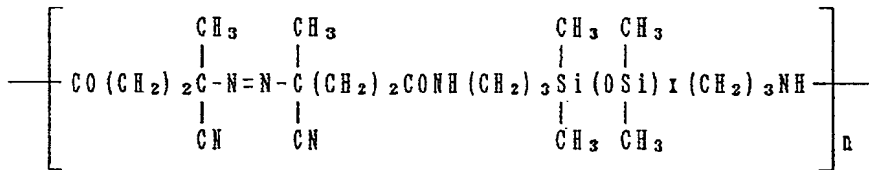
【課題】 保存安定性に優れ、さらに得られる塗膜が、耐溶剤性及び耐水性に優れ、さらには耐汚染性及び耐白化性にも優れる水系の硬化性エマルジョンの提供。

【解決手段】 アルコキシシリル基を有するラジカル重合性単量体(a)、これと共重合可能なラジカル重合性単量体(b)及びラジカル重合性界面活性剤(c)〔一般式； $Z-(AO)_n-Y$ （式中、Zはラジカル重合性二重結合を有する有機基、AOはオキシアルキレン基、nは2以上の整数、Yはイオン解離性基を示す）〕を構成単位とする共重合体、及び主鎖中にポリジメチルシロキサン単位と複数のアゾ基を有する重合開始剤により（メタ）アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルを重合して得られたブロックポリマーからなる硬化性エマルジョン、並びにさらにコロイド状シリカが分散した硬化性エマルジョン。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】アルコキシシリル基を有するラジカル重合性単量体 (a)、当該単量体 (a) と共重合可能なラジカル重合性単量体 (b) 及び下記ラジカル重合性界面活性剤 (c) を構成単位とする共重合体と、主鎖中にポリジメチルシロキサン単位と複数のアゾ基を有するラジカル重合開始剤の存在下に、ポリオキシアルキレン基を有する (メタ) アクリル酸エステルを主成分とする単量体をラジカル重合せしめたブロックポリマーとを分散質とする水性分散液であって、前記共重合体 100 重量部に対し前記ブロックポリマーが 0.1～30 重量部である耐汚染性に優れた硬化性エマルジョン。

○ラジカル重合性界面活性剤 (c) : 一般式 ; Z-(A O)_n-Y (式中、Z はラジカル重合性二重結合を有する有機基、A O はオキシアルキレン基、n は 2 以上の整数、Y はイオン解離性基を示す) で表されるラジカル重*



..... (1)

(式中、x は 10～500 の整数、n は 2～100 の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保存安定性に優れ、耐汚染性、耐溶剤性及び耐水性に優れた塗膜を形成することが可能な共重合体を含有する硬化性エマルジョン、さらには耐白化性をも付与することが可能な硬化性エマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アルコキシシリル基に代表される加水分解性シリル基を有する硬化性のアクリルシリコン樹脂は、接着剤、シーリング材、塗料及びコーティング剤等の用途に汎用されている。特に、アクリルシリコン樹脂を含有する有機溶剤型塗料は、耐候性に優れる点で屋外塗装用塗料として使用されている。しかしながら、自動車排ガス、砂塵、鉄粉、酸性雨及び太陽光線等により、塗膜表面に汚染物質が堆積したり、雨筋状の汚れが堆積したりすることで美観が損なわれるという問題が顕在化しており、耐汚染性に優れた材料が要求されている。有機溶剤型のアクリルシリコン樹脂塗料の上記問題の解決策として、アクリルシリコン樹脂をベース樹脂とし、アルキルシリケート又は部分加水分解物及び硬化触媒からなる塗料組成物が提案されている (特開平 6-248237 号)。しかしながら、これは塗膜に親水性及水中撥油性を付与し、塗膜が雨水で濡れ次いで汚染物質が雨水と共に流れ落ちる、いわゆるローリングアップ機構によって汚れを除去するものであるが、塗膜のリコート

* 合性界面活性剤。

【請求項 2】コロイド状シリカが分散してなる請求項 1 記載の硬化性エマルジョン。

【請求項 3】共重合体が、ラジカル重合性界面活性剤 (c) の存在下に、上記単量体 (a)、単量体 (b) 及び油性ラジカル重合開始剤を水性媒体中で乳化分散させ、当該水性乳化分散体を加熱された水性媒体中に滴下して前記単量体 (a)、単量体 (b) 及びラジカル重合性界面活性剤 (c) を共重合させて得られたものである請求項 1 記載又は請求項 2 の硬化性エマルジョン。

【請求項 4】ラジカル重合開始剤が、下記式 (1) で示される構造を有するポリメリックアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の硬化性エマルジョン。

【化 1】

性が不十分だったり、塗料の保存安定性が経時的に低下する等、これまでのところ耐汚染性が十分に満足できる塗料は開発されていない。

【0003】一方、近年、環境保護、安全衛生の面から従来の有機溶剤を使用した塗料に替わって水性塗料が注目されており、アクリルシリコン樹脂エマルジョンからなる組成物が提案されている。しかしながら、アクリルシリコン樹脂はその水性化が困難であったり、得られるエマルジョンの保存安定性に問題を有するものであった。さらに、従来のアクリルシリコン樹脂エマルジョンは、その塗膜が耐水性及び耐溶剤性を有するものの、耐汚染性の点では不十分なものであった。さらに又、従来のアクリルシリコン樹脂エマルジョンは、降雨等により塗膜表面が白化する場合があるという点で不十分なものであった。

【0004】本発明者らは、保存安定性に優れ、さらに得られる塗膜が、耐溶剤性及び耐水性に優れ、さらには耐汚染性及び耐白化性にも優れるという高品位の塗膜物性を発現できる水系の硬化性エマルジョンを見出すため鋭意検討を行った。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するためには、特定の原料から製造された共重合体と特定のブロックポリマーとを含有するエマルジョンが、保存安定性に優れ、得られる塗膜が耐溶剤性及び耐水性に優れる上、さらには耐汚染性も良好となり、当該エマルジョンにさらにコロイド状シリカを配合したエマルジョンが、耐白化性も良好となることを見出し本発明

を完成した。以下、本発明を詳細に説明する。尚、本明細書においては、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを(メタ)アクリル酸エステルといい、アクリル酸又はメタクリル酸を(メタ)アクリル酸という。

【発明の実施の形態】

【0 0 0 6】◎共重合体

本発明における共重合体は、アルコキシシリル基を有するラジカル重合性単量体(a)、当該単量体(a)と共重合可能なラジカル重合性単量体(b)及び特定構造のラジカル重合性界面活性剤(c)を構成単位とするものである。以下各成分について説明する。

【0 0 0 7】○アルコキシシリル基を有するラジカル重合性単量体(a)

アルコキシシリル基を有するラジカル重合性単量体(a)〔以下単量体(a)という〕としては、種々の化合物が使用可能である。単量体(a)におけるラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和基が好ましく、より好ましくはビニル基及び(メタ)アクリロイル基である。アルコキシシリル基におけるアルコキシ単位としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンタノキシ基及びヘキサノキシ基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数4以下のアルコキシ基が、反応性に優れるため好ましく、メトキシ基より安定性に優れ、ブトキシ基より反応性に優れることから、エトキシ基又はプロポキシ基がより好ましい。ケイ素原子と結合するアルコキシ基の数は1～3の範囲であれば幾つでもよいが、硬化性に優れるため、2個又は3個が好ましい。単量体(a)の具体例としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジプロポキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン及びγ-メタクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン等を挙げることができる。

【0 0 0 8】○単量体(a)と共重合可能なラジカル重合性単量体(b)

上記単量体(a)と共重合可能なラジカル重合性単量体(b)〔以下単量体(b)という〕としては、(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン及びα-メチルスチレン等が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸nブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル及び(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル及び(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル、グリシジル

(メタ)アクリレート、並びに(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0 0 0 9】これら単量体(b)の中でも、共重合性及び塗膜物性等に優れるため、(メタ)アクリル酸エステル及びスチレンが好ましく、より好ましくは、炭素数が1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル、炭素数が2～3のアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル及びグリシジル(メタ)アクリレートである。一方、アルコキシシリル基との反応性又は加水分解促進性を有する(メタ)アクリル酸のような酸性単量体は使用しないことが望ましい。

【0 0 1 0】○ラジカル重合性界面活性剤(c)

本発明におけるラジカル重合性界面活性剤(c)〔以下界面活性剤(c)という〕は、下記一般式で表されるポリオキシアルキレン基とイオン性解離基を含有するアニオン性又はカチオン性の界面活性剤である。

【0 0 1 1】

【化2】 $Z-(AO)_n-Y$

【0 0 1 2】(式中、Zはラジカル重合性二重結合を有する有機基、AOはオキシアルキレン基、nは2以上の整数、Yはイオン解離性基を示す。)

前記一般式における好ましいZは、芳香族炭化水素基、アルキル置換芳香族炭化水素基、高級アルキル基又は脂環式炭化水素基等の疎水性基とラジカル重合性二重結合とが組み合わされた有機基である。Zにおけるラジカル重合性二重結合としては、(メタ)アリル基、プロベニル基又はブテニル基等が好ましい。

【0 0 1 3】本発明における界面活性剤(c)の好ましいイオン性はアニオンであり、したがってYとしては、基(AO)_nとアニオン性の基で結合可能であり、当該アニオン性の基にカチオンがイオン結合した塩が好ましい。好ましいYの具体例としては、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3NH_4$ 、 $-COONa$ 、 $-COONH_4$ 、 $-PO_3Na_2$ 及び $-PO_3(NH_4)_2$ 等が挙げられ、さらに好ましくは $-SO_3Na$ 又は $-SO_3NH_4$ である。基(AO)_nにおけるnは2以上の整数である。nが1の場合は、単量体(a)中のアルコキシシリル基が不安定になり分解し易くなってしまう。好ましいnとしては、300以下であり、さらに好ましくは5～50である。nが5未満であると、前記単量体(a)中のアルコキシシリル基の安定性が不足し易くなる場合があり、一方nが300を越えると得られる硬化性エマルジョンから形成される塗膜の物性が低下する傾向を示すことがある。又、基(AO)_nにおける単位A、すなわちアルキレン基としては、エチレン基又はプロピレン基が好ましい。

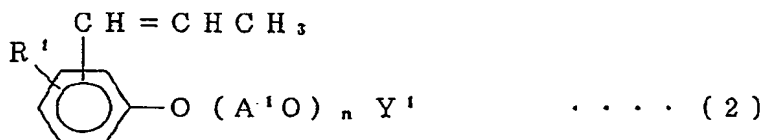
【0 0 1 4】成分(c)の具体例としては、例えば下記式(2)～(4)で表される化合物等が挙げられる。式(2)及び(3)において、 R^1 及び R^2 としては、炭素数6～18の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましい。(4)において、 R^3 は水素原子又はメチル基であ

り、 R^4 としては、炭素数8～24のアルキル基が好ましい。又、式(2)～(4)において、 A^1 、 A^2 及び A^3 は、アルキレン基を示し、又いずれの化合物においても n は2以上の整数である。又、式(2)～(4)において、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 はイオン解離性基を示し、*

*その具体例としては、 Y と同様のものを挙げることができる。

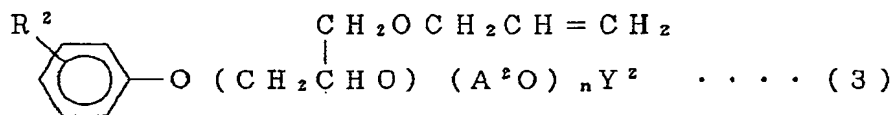
【0015】

【化3】



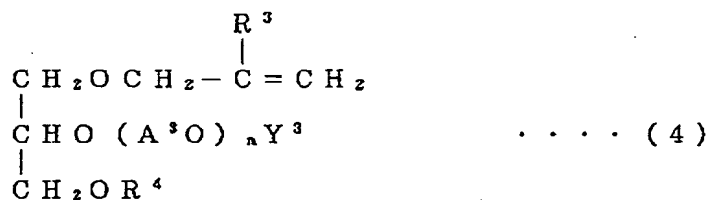
【0016】

※ ※【化4】



【0017】

★ ★【化5】

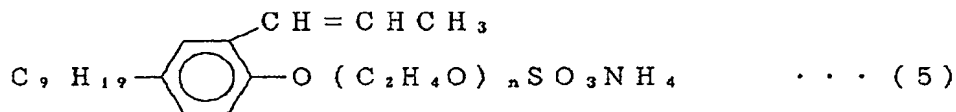


【0018】これら界面活性剤(c)の好ましいものは市販されており、例えば下記式(5)で表されるアクアロン〔第一工業製薬(株)製〕及び(6)で表されるアデカリアリーブ〔旭電化工業(株)製〕等がある。アクアロンHS05、同HS10及び同HS20は、それぞれ式(5)において、ポリオキシエチレン基の縮合度で☆

☆ n が5、10及び20のものであり、アデカリアリーブSE-10Nは、式(6)において、 n が10の化合物である。

【0019】

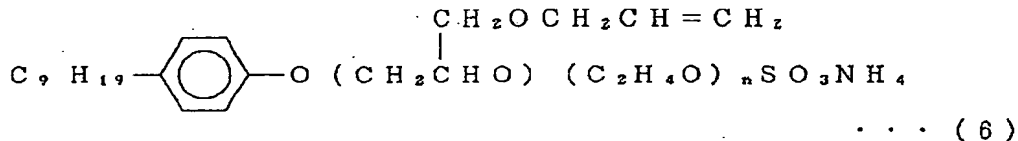
【化6】



【0020】式(5)の化合物は、式(2)において、 R^1 がノニル基、 A^1 がエチレン基、 Y^1 が SO_3NH_4 の例である。

◆【0021】

【化7】



【0022】式(6)の化合物は、式(3)において、 R^2 がノニル基、 A^2 がエチレン基、 Y^2 が SO_3NH_4 の例である。

【0023】○製造方法

本発明における共重合体は、上記単量体(a)、単量体(b)及び界面活性剤(c)を水性媒体中でラジカル重合して得ることができる。ここで、各成分の使用割合としては、単量体(a)、単量体(b)及び界面活性剤(c)の合計量〔以下(a)(b)(c)合計量という〕を基準にして、単量体(a)が0.5～49.5重量%の範囲であることが

好ましく、より好ましくは3～20重量%、単量体(b)が9.9～50重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは9.6～7.5重量%、及び界面活性剤(c)が0.5～20重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～5重量%の範囲である。上記単量体(a)の共重合割合が0.5重量%未満であると、得られる硬化性エマルジョンの硬化性が不十分となり、その塗膜に白化を生じる場合があり、一方49.5重量%を越えると貯蔵安定性が低下し易くなる場合がある。単量体(b)の割合が50重量%未満であると、得られる硬化性エマ

ルシンの造膜性及び塗膜の基材に対する密着性等が劣ることがある。界面活性剤(c)の割合が、0.5重量%未満であると重合安定性が低下し易く、一方20重量%を越えると塗膜の耐水性が不足することがある。

【0024】単量体(a)、単量体(b)及び界面活性剤(c)をラジカル重合する方法としては、種々の方法が採用され、油溶性重合開始剤を使用して油溶性の前記単量体の微粒子中で重合させるマイクロ懸濁重合、乳化剤によるミセル中で水溶性重合開始剤による単量体を重合させる乳化重合等が採用できるが、単量体(a)の重合安定性に優れるため、マイクロ懸濁重合を採用することが好ましい。マイクロ懸濁重合においては、単量体の分散粒子中に油溶性ラジカル重合開始剤が含まれているため、重合は各単量体分散微細粒子内で起こるもので、乳化剤が形成するミセル内で水溶性開始剤により重合が起こる乳化重合法とは区別されるものである。

【0025】マイクロ懸濁重合をするためには、先ず単量体(a)、単量体(b)及び油溶性重合開始剤からなる微粒子を水性媒体中に、好ましくはpH緩衝剤を溶解させた水性媒体中に分散させる。この単量体等の水性媒体中への分散操作において、界面活性剤(c)は、pH緩衝剤と同様に事前に水性媒体中へ溶解させておいても良い。水性媒体中に分散させる単量体の割合は、単量体(a)及び単量体(b)の合計量100重量部当り、水性媒体20～150重量部程度が適当である。

【0026】マイクロ懸濁重合に使用される油溶性ラジカル重合開始剤は、20℃の水に対する溶解度が10重量%以下のものが好ましく使用される。例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4ジメチルバレロニトリル、1-アゾビス-1-シクロヘキサニルカルボニトリル及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドジ-*n*-プロピルパーオキシジカルボネート及び α -ブチルパーオキシビバレート等の有機過酸化物が好適に用いられる。これら重合開始剤の量は、単量体の合計量に対して0.1～10重量%が適当であり、好ましくは0.5～5重量%の範囲に設定される。

【0027】この場合、単量体(a)におけるアルコキシシリル基の安定化のため、pH緩衝剤を配合することが好ましい。pH緩衝剤は、水性乳化分散体における水性媒体のpHを中性乃至弱アルカリ性領域、具体的にはpH6～10に保持するために適した緩衝機能があるものが好ましく使用される。この種のpH緩衝剤としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、りん酸一ナトリウム、りん酸一カリウム、りん酸二ナトリウム、りん酸三ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム及び蟻酸ナトリウム等が挙げられるが、少量の添加でpHが安定する炭酸水素ナトリウムを用いることが好まし

い。前記化合物は2種以上組み合わせて使用することもでき、例えば炭酸水素ナトリウムとリン酸一ナトリウムの併用により、pHを7.5の近傍に維持できる。pH緩衝剤の好適な使用量は、水に対して0.01～5重量%の範囲である。pH緩衝剤の使用により、水性乳化分散体における水性媒体のpHは6～10の範囲に制御され、アルコキシシリル基を有するラジカル重合単量体(a)又は該単量体を一成分とする重合体におけるアルコキシシリル基の加水分解が抑制される。なお、前記pH緩衝剤と共に、必要に応じてアンモニア、モノエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン等の弱アルカリ化合物をpH調整剤に使用してもよい。

【0028】乳化分散の方法としては、通常回転式ホモミキサーで十分に乳化分散させることができる。単量体(a)、単量体(b)及び界面活性剤(c)からなる乳化分散体の粒子径としては、粒子径の小さい水性乳化分散体であることが好ましく、具体的には1 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.2～0.05 μ mである。この様な粒子径のエマルジョンとすることにより、重合後に得られる乳化分散体の粒子径を小さくすることができ、さらにこれから得られる塗膜が耐溶剤性及び耐水性に優れるものとなる。この様な粒子径にするためには、回転式ホモミキサーによる処理後に、高圧式乳化分散機(ホモジナイザー)、タービン型ミキサー等高度の剪断エネルギーを有する分散装置を用いて粒子径を微細化することが望ましい。

【0029】上記操作により得られる単量体(a)及び単量体(b)等からなるエマルジョン(以下「単量体エマルジョン」という)の重合操作は、単量体エマルジョンを攪拌下に加熱されている水性媒体中に連続的又は間欠的に供給する方法で行われる。単量体エマルジョンの供給方法としては、滴下ロートから徐々に滴下する手段を採ることが好ましい。この際、重合容器に仕込む水性媒体の好ましい量は、単量体エマルジョン100重量部当たり10～50重量部の範囲である。重合温度は、用いる重合開始剤によって異なるが、通常40～100℃程度であり、好ましくは70～90℃である。

【0030】当該重合方法により、平均粒径が0.1 μ m程度の共重合体粒子が安定に乳化分散した水性分散液が製造される。

【0031】エマルジョン中の共重合体の含有割合としては、20～70重量%が好ましい。この割合が20重量%に満たない場合は、塗膜物性が不充分となることがあり、他方、70重量%を超えるとエマルジョンの安定性が低下する場合がある。

【0032】◎ブロックポリマー
本発明の硬化性エマルジョンを構成するブロックポリマーは、主鎖中にポリジメチルシロキサン単位と複数のアゾ基を有するラジカル重合開始剤の存在下に、ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸エステル

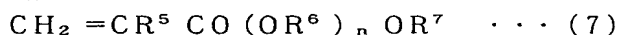
【以下(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルという】を主成分とする単量体をラジカル重合せしめたものである。当該ブロックポリマーとしては、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量が4万~100万であるものが好ましく、より好ましくは5万~20万である。

【0033】○(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステル

(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとしては、種々の化合物が使用可能であり、下記式(7)で表される化合物等が挙げられる。

【0034】

【化8】



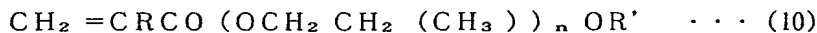
式中、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^6 はアルキレン基及び R^7 は炭化水素残基を示し、 n は1~30の整数*



(式中、 R は水素又はメチル基、 R' は、メチル基、エチル基又はプロピル基、 n は1~30の整数である。)※



(式中、 R は水素又はメチル基、 n は1~30の整数である。)★



(式中、 R は水素又はメチル基、 R' は、メチル基、エチル基又はプロピル基、 n は1~30の整数である。)☆



(式中、 R は水素又はメチル基、 R' は、メチル基、エチル基又はプロピル基、 n は1~30の整数である。

【0040】これら単量体の割合は、全単量体中に50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは70重量%以上である。これらは1種類又は2種類以上を併用しても良い。

【0041】○その他単量体

本発明においては、得られるブロックポリマーの溶解性、安定性、分散性、相溶性及び共架橋性を向上する目的で、上記必須成分の(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルに加え、これと共重合可能なその他の単量体を使用することもできる。かかる単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 s -ブチル、(メタ)アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデシル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸ジメチ

*を示す。

【0035】式(7)において、 R^6 のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基及びブチレン基等が挙げられ、 R^7 の炭化水素残基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びフェニル基等が挙げられる。好適な(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとしては、下記式(8)で表されるアルコキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、下記式(9)で表されるフェノキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、下記式(10)で表されるアルコキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及び下記式(11)で表されるアルコキシポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0036】

【化9】

※【0037】

【化10】

★【0038】

【化11】

☆【0039】

【化12】

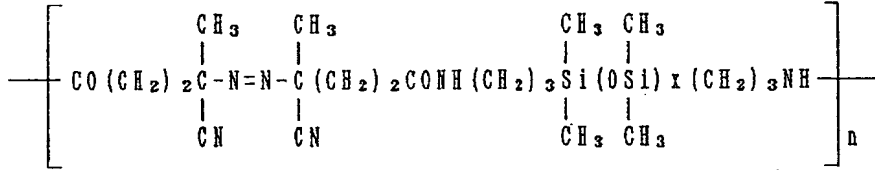
ルアミノエチル、(メタ)アクリル酸クロロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル及び(メタ)アクリル酸ペンタフルオロプロピル等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸の末端水酸基ポリエチレンオキサイドマクロモノマー及びN-メチロール化(メタ)アクリルアミド等の水酸基を含有する不飽和単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル及びアリルグリシジルエーテル等のエポキシ基を含有する不飽和単量体；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びビニル酢酸等のカルボキシル基を含有する不飽和単量体；(メタ)アクリル酸アミノエチル等のアミノ基を含有する不飽和単量体；並びに γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン及びトリエトキシビニルシラン等のアルコキシシリル基を含有する不飽和単量体等が例示される。これらその他単量体の中でも、共重合体との相溶性及び共架橋性に優れる点から、水酸基又はアルコキシシリル基を含有する不飽和単量体が好ましい。

【0042】その他、これら以外にも必要に応じて、エチレン、プロピレン及びイソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル及び塩化ビニリデン等のクロロエチレン

類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ヴェオパー 9 (シェル化学製)、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル及びラウリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、(メタ)アクリルアミド類、並びにスチレン及び α -メチルスチレン等のスチレン類等を共重合してもよい。その他の単量体の割合は、全単量体の 50 モル%未満が好ましく、より好ましくは 30 モル%未満である。

【0043】○ブロックポリマーの製造方法

本発明のブロックポリマーは、主鎖中にポリジメチルシロキサン単位と複数のアゾ基を有するラジカル重合開始剤の存在下に、前記(メタ)アクリル酸ポリオキシアル*



【0045】(式中、xは10～500の整数、nは2～100の整数である。)

【0046】上記式(1)のポリメリックアゾ化合物は、例えば和光純薬工業(株)より市販されており、ポリジメチルシロキサン部分の分子量が5千、1万のものが知られている。

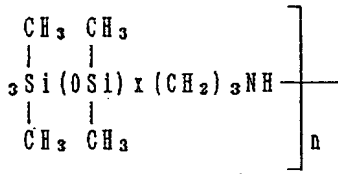
【0047】本発明における重合開始剤の使用割合は、(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステル又はこれとその他の単量体の合計量100重量部に対して、1～10重量部が好ましい。

【0048】前記ラジカル重合は通常の方法が使用でき、即ち、塊状重合、有機溶剤中での溶液重合及び水中での乳化重合などが採用可能である。溶液重合における溶媒としては、テトラヒドロフラン及びジオキサン等の環状エーテル類；n-ヘキサン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、工業用ガソリン4号揮発油、同3号揮発油、灯油及びテレピン油等々の脂肪族炭化水素類；トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素化合物；酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール及びn-ブチルセロソルブ等のアルコール類等の有機溶媒が例示され、これらの1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、得られるブロックポリマーの溶解性に優れるという理由で、環状エーテル類、エステル類、ケトン類及びアルコール類が好ましい。有機溶剤の使用量は、全単量体100重量部に対し20～200重量部であることが好ましい。乳化重合においては、高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩及びポリエチレングリコールエーテル等の乳化剤の存在下もしくは乳化剤の不在化で、水性媒体中で重合することができる。乳化剤を使用する場合、全単量体100部に対し0.01～

*キレンエステル又はこれと共重合体可能なその他単量体との混合物をラジカル重合させることにより得られるものである。これにより、ポリオキシアルキレン骨格とポリジメチルシロキサン骨格を有するブロックポリマーを製造することができる。当該重合開始剤としては、数平均分子量が5千～15万であるものが好ましく、より好ましくは2万～10万である。ポリシロキサン部分の数平均分子量としては、3千～1万5千であるものが好ましい。当該重合開始剤としては、下記式(1)で表される、ポリメリックアゾ化合物が好ましい。

【0044】

【化13】



..... (1)

50部が望ましい。重合終了後、ブロックポリマーを単離精製し、有機溶剤に再溶解、又は水に懸濁して使用しても良い。重合条件としては、使用する単量体及び適用する重合方法等により適宜設定すれば良く、好ましくは重合温度20～100℃、重合圧力1～200kg/cm²、重合時間3～40時間である。

【0049】本発明におけるブロックポリマーは、共重合体100重量部に対し0.1～30重量部含有することが必要である。この割合が0.1重量部未満では耐汚染性の改良が不十分なことがあり、一方、30重量部を越えると、塗膜の耐候性が低下し易い。

【0050】◎コロイド状シリカ

本発明の共重合体及びブロックポリマーからなるエマルションは、その塗膜が耐溶剤性、耐水性及び耐汚染性に優れているものであるが、過酷な環境条件下においては、配合するブロックポリマーを原因とする耐白化性の問題が発生する場合があった。本発明において、得られる塗膜に耐白化性をさらに高度に付与する場合には、コロイド状シリカを配合する。本発明におけるコロイド状シリカは、粒子径10μm以下のものが好ましく、より好ましくは1μm以下のものである。コロイド状シリカの粒子径が10μmを超えるものは、エマルション中への分散性に劣り、又得られる塗膜が脆くなってしまうことがある。コロイド状シリカとしては、シリカ微粒子が水又はアルコール等の有機溶剤に分散したものを使用することができる。さらに、本発明では、水中にシリカ微粒子が分散した水性のコロイド状シリカが、得られるエマルションへの分散性に優れる点で好ましい。水性のコロイド状シリカとしては、pHは3～11であることが好ましい。pHが3未満か又は11を越えると、得られるエマルションの安定性が低下する場合がある。コロイド状シリカは市販されており、スノーテックス〔日産化

学工業(株)製]、セラゾール(コルコート社製)、ルドックス(デュボン社製)、ミトン(モンサントケミカル社製)シリカドール[日本化学(株)製]、カタロイド[触媒化成工業(株)製]及びアデライト[旭電化工業(株)製]等がある。

【0051】エマルション中のシリカの配合割合としては、共重合体100重量部に対し、シリカが SiO_2 換算で0.1~20重量部が好ましく、より好ましくは、1~10重量部である。この割合が0.1重量部未満であると、塗膜の耐白化性が不十分となる場合があり、他方20重量部を越えると塗膜が脆くなることがある。

【0052】◎硬化性エマルションの製造方法
本発明の硬化性エマルションは、共重合体とブロックポリマーを水性媒体中で常法に従い混合することにより製造することができ、コロイド状シリカを配合する場合は、これらにさらにシリカを併用して前記と同様に混合することにより製造することができる。種々の製造方法の中でも、共重合体の水性分散液とブロックポリマーを混合する方法が、製造が容易であるという理由で好ましく、シリカを配合する場合も同様である。

【0053】当該製造方法は、種々の方法が採用でき、例えば、塗料添加剤のひとつである造膜助剤中にブロックポリマーを予め溶解しておき、これに共重合体の水性分散液を添加する方法、ブロックポリマーを水性媒体と適当な界面活性剤で乳化分散しておき、これに共重合体の水性分散液を添加する方法、及び界面活性剤等を加えず、ブロックポリマーと水で乳化分散させておき、これに共重合体の水性分散液を添加する方法等が挙げられる。コロイド状シリカを配合する場合は、共重合体の水性分散液、及び/又はブロックポリマーにコロイド状シリカ添加混合しておき、これらを混合する方法、或いは共重合体の水性分散液とブロックポリマーの混合物に、コロイド状シリカを添加混合する方法等が挙げられる。

【0054】本発明では、硬化性エマルションに造膜助剤を配合することが好ましい。造膜助剤は通常水性塗料で用いられているものが使用でき、例えば、炭素数5~10の直鎖状、分岐状又は環状の脂肪族アルコール類、芳香族基を含有するアルコール類；一般式 $\text{HO}-\text{(CH}_2\text{CHXO)}_n-\text{R}$ (R：炭素数1~10の直鎖又は分岐状のアルキル基、X：水素又はメチル基、 $n \leq 5$ の整数)で示される(ポリ)エチレングリコール又は(ポリ)プロピレングリコール等のモノエーテル類；一般式 $\text{R}^8\text{COO}-\text{(CH}_2\text{CHXO)}_n-\text{R}^9$ (R^8 、 R^9 ：炭素数1~10の直鎖又は分岐状のアルキル基、X：水素又はメチル基、 $n \leq 5$ の整数)で示される(ポリ)エチレングリコールエーテルエステル又は(ポリ)プロピレングリコールエーテルエステル類；トルエン及びキシレン等の芳香族系有機溶剤、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールのモノ又はジイソブチレート、3-メトキシブタノール、3-メチキシブタノールアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール及び3-メチル-3-メトキシブタノールアセテート等が挙げられる。

ールアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール及び3-メチル-3-メトキシブタノールアセテート等が挙げられる。

【0055】該硬化性エマルションは、実施例において具体的に説明するとおり、温度60℃で1ヶ月間放置しても安定なエマルション状態を維持し、しかも良好な自己硬化性能を保持し、塗膜物性としての耐汚染性に優れている。

【0056】本発明の硬化性エマルションは、単量体(a)に由来するアルコキシシリル基の加水分解によって生じるシラノール基が主体となって起こる縮合反応により硬化するが、必要に応じて硬化触媒を配合することもできる。硬化触媒として、例えばイソプロピルトリオステアロイルチタネート及びイソプロピルトリ(ジ)オクチルピロホスフェート)チタネート等の有機チタネート化合物、ジオクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート及びジブチル錫マレート等の有機錫化合物、並びにパラトルエンスルホン酸等の有機酸触媒を挙げることができる。又、前記硬化触媒とともに、本発明エマルションの使用に際し、適当量の無機酸を加え、エマルションのpHを3~5程度の酸性域に調整すれば、一層架橋性が改善された被膜を作製することが可能となる。

【0057】本発明の硬化性エマルションには、必要に応じて顔料、消泡剤、増粘剤、防黴剤、防腐剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、スリップ剤、たれ防止剤、色別れ防止剤、酸化防止剤及び熱安定剤等の通常水性塗料で使用される添加剤を配合しても良い。又、顔料を分散させる場合には、顔料分散剤を添加しても良い。これらは前記ブロックポリマーを配合する前の水性分散体に予め配合しておくこともできる。

【0058】本発明の硬化性エマルションは被覆剤として好適であり、適用できる基材としては、繊維、ガラス、スレート、金属、木材、プラスチック及びコンクリート等が挙げられる。又、被覆剤の用途を更に具体的に示すと、土木・建築用塗料、電気電子部品の防湿コーティング剤及び磁気テープのバックコート剤等が挙げられる。これ以外の用途としては、繊維用硬化仕上げ剤、無機建材用澆水剤、シーリング剤、接着剤、バインダー及び粘着剤等が挙げられる。本発明の硬化性エマルションは、その塗膜が防汚性に優れることから、特に土木・建築用塗料として好ましく使用できる。

【0059】本発明の硬化性エマルションの塗装は、水性塗料で通常行われている方法に従えば良く、例えばスプレー塗装、はけ塗り、ロール等によって塗装することができる。この場合、塗料の膜厚としては、目的に応じて選択すれば良いが、下地保護性、乾燥性のバランスの点から10~50 μm であることが好ましい。

【0060】

【作用】本発明の硬化性エマルションが、保存安定性に優れ、得られる塗膜が耐溶剤性及び耐水性に優れる上、

さらには耐汚染性及び耐白化性にも優れる理由は不明であるが、以下のことが推察される。即ち、本発明の硬化性エマルジョンにおいて、その構成成分の共重合体は、単量体(a)とポリオキシアルキレン基及びイオン解離性の基を有する界面活性剤(c)との共重合体であることにより、界面活性剤(c)が共重合時に単に乳化剤として機能するばかりでなく、単量体(a)とラジカル重合して、共重合体中のアルコキシシリル基と近接し、界面活性剤(c)のポリオキシアルキレン基が共重合体中のアルコキシシリル基を効果的に保護できるため、最終的に得られる硬化性エマルジョンの保存安定性が向上する。さらに構成成分のブロックポリマーは、そのポリオルガノシロキサンセグメントの界面張力の低さにより、ポリオルガノシロキサンブロックポリマーを塗膜表面に局在化させ、親水性のポリオキシアルキレンセグメントが塗膜表面に配列し、その結果塗膜表面を親水化できるため、雨水等により汚染物質が流れ落とされ易くなるためであると推定される。一方、コロイド状シリカは、共重合体と*

*架橋し、これにより塗膜表面が強化され、耐白化性が付与されるものと推定される。

【0061】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。尚、各例において、部は重量部を意味し、%は重量%を意味する。又各例における数平均分子量は、GPCにより測定した値をポリスチレン換算した値である。

○製造例（共重合体の水性分散液の製造）

・予備エマルジョンの合成

単量体(a)、単量体(b)、界面活性剤(c)、油溶性ラジカル重合開始剤及び水性媒体を表1に示す配合量で混合し、ホモキサーで混合したのち、さらにホモジナイザー〔ゴーリン社製〕で乳化分散処理を施し、pH 8.5の単量体エマルジョンを調製した。

【0062】

【表1】

組 成	成 分	配合部
単量体(a)	γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	10
単量体(b)	メチルメタクリレート	50
	n-ブチルアクリレート	30
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10
界面活性剤	“アクアロンHS20”	2
重合開始剤	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1
pH緩衝剤	炭酸水素ナトリウム	0.5
水性媒体	脱イオン水	100

※アクアロンHS20は、式(5)において、nが20の化合物である。

【0063】・重合反応

攪拌機、温度計及び冷却器を備えたフラスコに水性媒体として脱イオン水40部を仕込み、液温を85℃に昇温したのち、水性媒体を高速で攪拌しながら上記の単量体エマルジョンを2時間かけて滴下した。滴下終了後、85℃の温度に2時間保持して共重合させ、ついで室温まで冷却した。重合中、フラスコ内壁に凝集物が僅かに付着したが、液分離及びブロッキングは起こらず、重合は安定に行われた。この重合操作により、樹脂固形分が40重量%、重合体粒子の平均粒径が0.11 μ mで、pHが8.5の共重合体の水性分散液を得た。

【0064】○ブロックポリマー合成例1

攪拌機、窒素導入管、温度計、滴下ロートの付いた四つ口フラスコに、溶剤として酢酸エチルを300部、(メ

タ) アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとしてメトキシポリオキシエチレングリコール(n=23)メタクリレート〔新中村化学(株)製M230G〕を150部仕込み、フラスコを充分窒素置換した後、70℃まで昇温した。滴下ロートより前記式(1)で示されるポリメリックアゾ化合物〔和光純薬工業(株)製VPS0501、数平均分子量40000、ポリシロキサン分子量5000、UVスペクトルの紫外吸収で定量したアゾ含量6.2%〕5部を酢酸エチル50部に溶解した開始剤溶液を1時間掛けて滴下した。更に70℃で7時間重合反応を行い、内容物をナフサN06〔エクソン化学(株)製〕/アセトン=90/10(重量比)の混合溶媒に沈澱させ、ブロックポリマー148部を得た。得られたブロックポリマーの数平均分子量は75000であ

った。得られたブロックポリマー100部を3-メチル-3-メトキシブチルアセテート〔(株)クラレ製ソルフィットアセテート〕200部に溶解し、ブロックポリマーの溶液(固形分33%、以下B-1という)を得た。

【0065】○ブロックポリマー合成例2

使用する単量体を、(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとしてM230Gの145部、その他の単量体として α -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(以下MPTSという)の5部に変え、前記式(1)で示されるポリメリックアゾ化合物を、和光純薬工業(株)製VPS1001〔数平均分子量90000、ポリシロキサン分子量10000、UVスペクトルの紫外吸収で定量したアゾ含量2.5%〕に変更する以外は合成例1と同様の方法により、ブロックポリマーを得た。得られたブロックポリマーの数平均分子量は18000であり、その単量体単位はM230G/MPTS=95/5(重量比)であった。合成例1と同様の方法により、ブロックポリマーの溶液(固形分33%、以下B-2という)を調整した。

【0066】○ブロックポリマー合成例3

使用する単量体を、(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとしてメトキシポリオキシエチレングリコール(n=9)アクリレート〔新中村化学(株)製AM90G〕の130部、その他単量体としてヒドロキシエチルアクリレート(以下HEAという)20部に変える以外は、合成例1と同様の方法によりブロックポリマーを得た。得られたブロックポリマーの数平均分子量は80000であり、その単量体単位はAM90G/HEA=86/14(重量比)であった。イオン交換水200部に、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部を溶解した。ディスパーにより2000rpmで攪拌しながら、80℃に加熱したブロックポリマー100部をゆっくり滴下し、ブロックポリマーの乳化液(固形分33%、以下B-3という)を得た。

【0067】○実施例1

製造例で得られた共重合体の水性分散液100部及び合成例1で得られたブロックポリマー溶液B-1の18部(共重合体100部に対してブロックポリマーが15部となる割合)を攪拌混合し、硬化性エマルジョンを得た。得られた硬化性エマルジョンを、下記に従い評価した。それらの結果を表2に示す。

【0068】○評価

①エマルジョン安定性

硬化性エマルジョンを密封容器に入れて1ヶ月間60℃の温度に保持した後、アルコキシシリル基が分解して生成したアルコール量をガスクロマトグラフィーにより分析した。仕込み単量体(a)のアルコキシシリルが全て加水分解したと仮定した場合のアルコール量に対する前記アルコールの割合を計算した〔加水分解割合(重量

%)〕。又、当該1ヵ月保存後の硬化性エマルジョンと製造直後の硬化性エマルジョンとから形成した塗膜について弾力性の変化も評価した。弾力性は、乾燥塗膜を半分に折り曲げ、次に逆方向に折り曲げる操作を10回繰り返した際の状態で判定した。

【0069】②耐水性

硬化性エマルジョンを剥離紙に塗布し、常温下に10日間乾燥することにより厚さ1mm程度の塗膜を有する試験体を作製した。試験体を常温の水に7日間浸漬し、この後の透明度を評価した(○:透明性保持、△:多少白化、×:完全に白化)。

【0070】③耐溶剤性

耐水性試験と同様の試験体を、常温のアセトンに1日浸漬し、その後の重量を測定して初めの重量に対する割合〔ゲル分率(%)〕として評価した。

【0071】④耐汚染性

0.6mm厚のアルミ板に白色のフッ素系塗料〔フロンコート900、川上塗料(株)製〕を塗装後、得られた硬化性エマルジョンをバーコーターを使用して塗装し(乾燥膜厚は約30 μ m)、常温で1週間乾燥した。得られた塗膜を名古屋市南部工業地帯において、6ヶ月間、45°の角度で暴露試験を行い、試験前後のL値の変化である ΔL を測定した。 ΔL 値の絶対値が小さい程、耐汚染性が良好であることを示す。

【0072】⑤耐白化性

耐水性試験と同様の試験体を、40℃の温水に10日間浸漬し、この後の透明度を評価した(○:透明性保持、△:多少白化、×:完全に白化)。

【0073】○実施例2

製造例で得られた共重合体の水性分散液100部及び合成例2で得られたブロックポリマー溶液B-2の24部(共重合体100部に対してブロックポリマーが20部となる割合)を攪拌混合し、硬化性エマルジョンを得た。得られた硬化性エマルジョンを実施例1と同様に評価した結果を、表3に示す。

【0074】○実施例3

製造例で得られた共重合体の水性分散液100部及び合成例3で得られたブロックポリマーの乳化液B-3の18部(共重合体100部に対してB-3中のブロックポリマーが15部となる割合)を攪拌混合し、硬化性エマルジョンを得た。得られた硬化性エマルジョンを実施例1と同様に評価した結果を、表3に示す。

【0075】○実施例4

製造例で得られた共重合体の水性分散液100部に、合成例1で得られたブロックポリマー溶液B-1の18部(共重合体100部に対してブロックポリマーが15部となる割合)を添加し、更にコロイド状シリカ〔日産化学(株)製:商品名スノーテックス40、固形分40重量%、pH=9~10.5、粒径10~20nm〕を5部(共重合体100部に対してSiO₂換算で5部とな

る割合)添加し、攪拌混合して硬化性エマルションを得た。得られた硬化性エマルションを実施例1と同様に評価した結果を、表3に示す。

【0076】○実施例5

製造例で得られた共重合体の水性分散液100部に、合成例2で得られたブロックポリマー溶液B-2の24部(共重合体100部に対してブロックポリマーが20部となる割合)を添加し、更にコロイド状シリカ(スノーテックス40)を5部(共重合体100部に対してSiO₂換算で5部となる割合)なるように添加し、攪拌混合して硬化性エマルションを得た。得られた硬化性エマルションを実施例1と同様に評価した結果を、表3に示す。

*

*【0077】○実施例6

製造例で得られた共重合体の水性分散液100部及び合成例3で得られたブロックポリマーの乳化液B-3の18部(共重合体100部に対してB-3中のブロックポリマーが15部となる割合)を添加し、更にコロイド状シリカ(スノーテックス40)を5部(共重合体100部に対してSiO₂換算で5部となる割合)なるように添加し、攪拌混合して硬化性エマルションを得た。得られた硬化性エマルションを実施例1と同様に評価した結果を、表3に示す。

【0078】

【表2】

実施例No.	1	2	3	4	5	6
共重合体(部)	40	40	40	40	40	40
ブロックポリマー (種類)	B-1	B-2	B-3	B-1	B-2	B-3
(部)	6	8	6	6	8	6
コロイド状 シリカ(部)	0	0	0	2	2	2
水+その他(部)	72	76	72	75	79	75

【0079】

※ ※【表3】

実施例 No.	エマルションの安定性		塗膜物性			
	アルコール 量(%)	弾力性	耐水性	耐溶剤性 (ゲル分 率%)	耐汚染性 ΔL	耐白化性
1	2	変化無し	○	97	-7.2	Δ
2	3	変化無し	○	96	-6.8	×
3	2	変化無し	○	98	-7.1	Δ
4	3	変化無し	○	98	-7.2	○
5	2	変化無し	○	97	-6.8	○
6	2	変化無し	○	98	-7.0	○

【0080】○比較例1

ブロックポリマーとコロイド状シリカを含まない、製造例の共重合体の水性分散液のみを用いて、実施例1と同様に評価を行った結果を表5に示す。

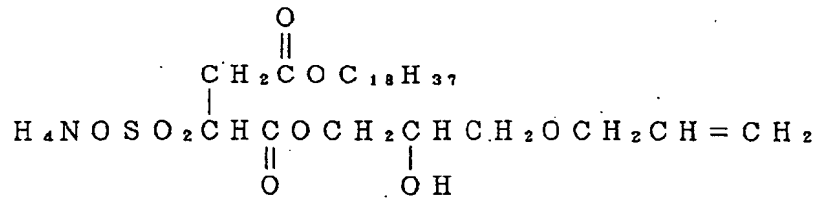
【0081】○比較例2

製造例において、予備エマルションの合成の段階で界面活性剤(c)“アクアロンHS-20”の代わりに、下記(12)で示されるアルケニルコハク酸ソーダ塩タイプの界面活性剤〔花王(株)製、“ラテムルS180A”〕を5部

40 配合した。その他の組成及び重合操作は全て同一条件により、共重合体の水性分散液を製造した。得られた水性分散液に、実施例1と同一の配合条件でブロックポリマー溶液B-1を配合して硬化性エマルションを得た。当該硬化性エマルションについて、実施例1と同様に特性評価を行った結果を表5に示す。

【0082】

【化14】



... (12)

【0083】

* られた共重合体

【表4】

【0084】

10 【表5】

比較例No.	1	2
共重合体 (部)	40	40 ¹⁾
ブロックポリマー (種類)		B-1
(部)	0	6
コロイド状 シリカ (部)	0	0
水+その他 (部)	60	72

20

1) 界面活性剤(c) 以外の界面活性剤により重合して得*

比較例 No.	エマルションの安定性		塗膜物性			
	アルコール 量 (%)	弾力性	耐水性	耐溶剤性 (ゲル分 率%)	耐汚染性 ΔL	耐白化性
1	3	変化無し	○	97	-21.1	○
2	48	脆い	△	96	-17.2	△

【0085】

※カを含むエマルションは、その塗膜が、耐白化性にも優れるものとなり、従って、本発明のエマルションは、屋外用の使用を始めとして、塗料、シーリング剤及びコーティング剤等の各種の用途に極めて有用である。

【発明の効果】 本発明の共重合体及びブロックポリマーからなるエマルションは、保存安定性に優れ、又その塗膜が、耐汚染性、耐水性及び耐溶剤性に優れる高品質のものとなり、さらに当該エマルションにコロイド状シリ※

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

// C 0 8 F 2/24

C 0 8 F 2/24

A

4/04

4/04

(C 0 8 L 43/04

53:00)

(72) 発明者 山村 武尚

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞
合成株式会社名古屋総合研究所内